

УДК 548.12

В. А. Лиопо, д-р физ.- мат. наук, проф., **Е. В. Овчинников**, д-р техн. наук, доцент,
А. В. Сабуть, канд. физ.- мат. наук, доцент, **А. А. Возняковский**, аспирант
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Физико-технический институт РАН, Россия
Тел./Факс: +375 (152) 484421; e-mail: ovchin@grsu.by

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

В статье приведены результаты расчета структурных полиэдров частиц алмаза с размерами, равными размерной границе между нано- и макросостоянием алмаза. Выполненные исследования показывают, что взаимонфигурация атомов в наночастице должна соответствовать структуре определяемой соответствующей кристаллохимической моделью, т.е. в таких частицах промежуточный слой между центральным ядром и поверхностью отсутствует. Разработанные методики могут быть использованы для исследования любых кристаллов и представляют интерес для специалистов в области кристаллофизики и нанотехнологий.

Ключевые слова: структура, наноалмазы, свойства, полиэдр, суперячейка.

V. A. Liopo, E. V. Ovchinnikov, A. V. Sabut, A. A. Voznyakovsky

STRUCTURAL FEATURES OF DIAMOND CRYSTALS

The results of the calculation of the structural polyhedra diamond particles with dimensions equal to the dimensional boundary between the nano- and macrostate diamond. The studies indicate that the atoms in the nanoparticle mutual configuration must match the structure defined by the corresponding crystal-model, i.e. such particles in an intermediate layer between the central core and the surface is absent. The developed method can be used to study any of the crystals and are of interest to specialists in the field of crystal physics and nanotechnology.

Keywords: structure, nanodiamonds, properties, polyhedron, supercell.

1. Введение.

Ультрадисперсные кристаллы алмаза эффективно используются в качестве нанонаполнителей – модификаторов при создании полимерных композитов различного назначения. Свойства таких композитов зависят от ряда факторов в том числе и от размера наночастиц алмаза. Принято считать, что такие частицы имеют форму, близкую к сферической. В центре частиц находятся атомы углерода, формирующие область с алмазоподобной структурой. Между этим центральным ядром и поверхностными атомами эта структура нарушается [1]. Возникает так называемый аморфный промежуточный слой нанокристалла [1]. Однако, такая точка зрения нуждается в дополнительной аргументации. Например, она не может объяснить, почему возникают низкоразмерные алмазные монокристаллы [2]. Если считать, что в кристалле алмаза при многих его размерах сохраняется структурный мотив, свойственный структуре макроскопического кристалла, то нанокристаллы ограничены поверхностно, соответствующей координационной сферой. Следовательно, для описания формы нанокристалла алмаза, необходимо проанализировать координационные полиэдры, которые вписаны в соответствующую координационную сферу. Это и определило цель работы: рассчитать формы координационных полиэдров при полностью завершённых координационных сферах учитывая, что расположение атомов подчиняется пространственной группе алмаза $Fd\bar{3}m$.

2. Основное содержание и результаты работы. Прямая и обратная решетка алмаза

Структурная ячейка кристалла алмаза представляет собой два куба с периодом $a = 3,57 \text{ \AA}$ [3], сдвинутых относительно друг друга по диагонали куба на трансляцию $T \Rightarrow (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. На рисунке 1 приведены эти кубы: оба они описываются ячейкой Бравэ F-типа, базис которой имеет вид $(000), (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0), (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}), (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

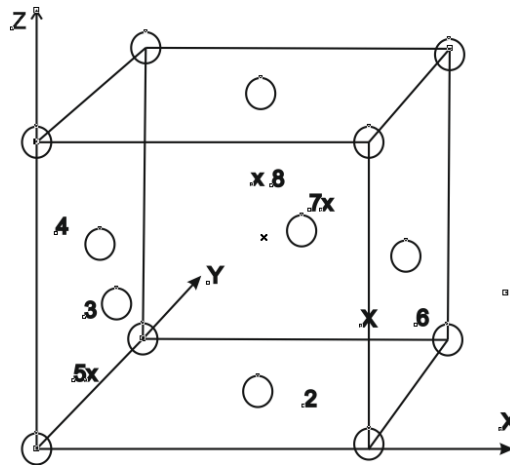


Рисунок 1 - Структурная ячейка кристалла алмаза: о – атомы ячейки F – типа, х – атомы ячейки, сдвинутой относительно первой на трансляцию $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$.

Следовательно, атомы углерода в ячейке алмаза распределены по двум подрешеткам с атомами с номерами: (1-4) – первая группа и (5-8) – вторая (рисунок 1 и таблица 1). В таблице приведены кристаллографические координаты атомов в единицах параметра ячейки – $(xyz)_{\text{кг}}$. Номера атомов в таблице и на рисунке 1 совпадают.

Таблица 1. Координаты атомов углерода ячейки алмаза.

№	1	2	3	4
xyz	000	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
№	5	6	7	8
xyz	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$

3. Положение центра симметрии в ячейке алмаза.

Если на атомы с координатами $(xyz)_{\text{кг}}$ действовать операцией отражения в точке (000) , то получим значения $(xyz)^{\bar{1}} = (\bar{x}\bar{y}\bar{z})$. Отрицательные значения координат показаны знаком (-) над ними, например $\bar{\frac{1}{4}} \bar{\frac{1}{4}} \bar{\frac{1}{4}}$. Видим, что получили координаты атомов вне выбранной ячейки. Так как рассматривается кристалл, то координаты любой его точки можно привести к координатам гомологичной точки в пределах

начальной ячейки, в которой $0 \leq x_i \leq 1$, где $i=1,2,3$. К координатам $(xyz)^{\bar{1}}$ применим операцию трансляцию на величину $[111]$ и обозначим полученные координаты $(xyz)_o^{\bar{1}}$.

Из сравнений координат $(xyz)_{кг}$ и $(xyz)_o^{\bar{1}}$ следует, что центр симметрии не находится в начале координат, тогда как по требованиям теории кристаллографии начало координат должно совпадать с 1^- , если он имеется в решётке. Пространственная группа алмаза $Fd3m$, то есть центр симметрии в его решетке имеется. В соответствии с рисунком 1 и таблицей 1 центр симметрии расположен в точке $(\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8})$, то есть в центре “гантели” из атомов (1-5). При переносе начала координат в центр симметрии координаты атомов углерода примут значение $(xyz)^t$ (табл. 2). Найдем координаты гомологичных атомов в начальной ячейке $(xyz)_{кг}^t$. Подействовав на эти атомы с этими координатами операцией отражения в начале координат как в центре симметрии получим координаты атомов. $(\bar{1})(xyz)_{кг}^t$.

Таблица 2. Определение положения центра симметрии в структуре алмаза: $(xyz)_o$ – координаты атомов при положении одного из них в начале координат; $(xyz)^{\bar{1}}$ – гипотеза, где $\bar{1}$ в $[[000]]$; $(xyz)_o^{\bar{1}}$ – координаты атомов в начальной ячейке после действия $\bar{1}$; $(xyz)^t$ – координаты при переносе начала координат на вектор $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$; $(xyz)^t$ – координаты атомов в первой ячейке, гомологичных $(xyz)_o^t$; $(\bar{1})(xyz)_o^t$ – действие операции $\bar{1}$; N' - номера после операции $\bar{1}$ и перехода к начальной ячейке.

N	1	2	3	4	5	6	7	8
$(xyz)_o$	000	$\frac{11}{22}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{11}{22}$	$\frac{111}{444}$	$\frac{331}{444}$	$\frac{313}{444}$	$\frac{133}{444}$
$(xyz)^{\bar{1}}$	000	$\frac{\bar{1}\bar{1}}{22}0$	$\frac{\bar{1}}{2}0\frac{\bar{1}}{2}$	$0\frac{\bar{1}\bar{1}}{22}$	$\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{444}$	$\frac{\bar{3}\bar{3}\bar{1}}{444}$	$\frac{\bar{3}\bar{1}\bar{3}}{444}$	$\frac{\bar{1}\bar{3}\bar{3}}{444}$
$(xyz)_o^{\bar{1}}$	000	$\frac{11}{22}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{11}{22}$	$\frac{333}{444}$	$\frac{113}{444}$	$\frac{131}{444}$	$\frac{311}{444}$
$(xyz)^t$	$\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{888}$	$\frac{331}{888}$	$\frac{3\bar{1}3}{888}$	$\frac{\bar{1}33}{888}$	$\frac{111}{888}$	$\frac{551}{888}$	$\frac{515}{888}$	$\frac{155}{888}$
$(xyz)_o^t$	$\frac{777}{888}$	$\frac{337}{888}$	$\frac{373}{888}$	$\frac{733}{888}$	$\frac{111}{888}$	$\frac{551}{888}$	$\frac{515}{888}$	$\frac{155}{888}$
$(\bar{1})(xyz)_o^t$	$\frac{\bar{7}\bar{7}\bar{7}}{888}$	$\frac{\bar{3}\bar{3}\bar{7}}{888}$	$\frac{\bar{3}\bar{7}\bar{3}}{888}$	$\frac{\bar{7}\bar{3}\bar{3}}{888}$	$\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{888}$	$\frac{\bar{5}\bar{5}\bar{1}}{888}$	$\frac{\bar{5}\bar{1}\bar{5}}{888}$	$\frac{\bar{1}\bar{5}\bar{5}}{888}$
$(\bar{x}\bar{y}\bar{z})_o^t$	$\frac{111}{888}$	$\frac{551}{888}$	$\frac{515}{888}$	$\frac{155}{888}$	$\frac{777}{888}$	$\frac{337}{888}$	$\frac{373}{888}$	$\frac{733}{888}$
N'	5	6	7	8	1	2	3	4

Сравнив $(xyz)_{\text{кз}}^t$ и $(xyz)_{\text{кг}}^t$ по четным номерам атомов (N) для атомов $(xyz)_{\text{кз}}^t$ (N'), видно, что центр симметрии в структуре алмаза есть и находится он в центре между двумя ближайшими атомами, расстояние между которыми равно $1,54\text{Å}$ [3].

4. Переход от ячейке к наночастице алмаза.

В ячейке алмаза имеется две группы атомов углерода (рисунок 1, таблицы 1,2). Зная координаты атомов в ячейке можно найти координаты атомов в наночастице алмаза, т.к. все атомы связаны трансляцией.

Наименьшее расстояние между атомами в пределах каждой F-ячейки равно $r_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} a$, где a- период решетки. Наименьшее расстояние между атомами для разных F-ячеек равно $r_2 = \frac{\sqrt{3}}{4} a$.

Рассмотрим координацию атома 5. Его ближайшие соседи – атомы 1,2,3,4, до которых его расстояние равно $\frac{\sqrt{3}}{4} a = r_2$. Расстояние между атомами 1,2,3,4 равно $r_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} a$. Следовательно все атомы группы 3,5,7,8 находятся в тетраэдре из атомов углерода другой группы, т.е. в одинаковой координации.

Атом 1 соседствует с атомами, имеющими координаты $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. То есть атомы группы 1,2,3,4 находятся в центре тетраэдров из атомов другой группы. Коэффициент компактности (k) равен:

$$k = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8} \right)^3 \cdot 8 = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34\% \tag{1}$$

Отношение квадратов диаметра атома углерода и ребра тетраэдра равно:

$$Q = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \right)^2 = \frac{3}{8} \tag{2}$$

Если в качестве элементарной структурной единицы взять “гантель”, например, 1и 5 (рисунок 1), то расположив начало координат в центре этой гантели, то есть в центре симметрии, то нет необходимости вводить пространственную группу скользящего отражения. Точечная и пространственная группы в этом случае имеют вид $F 43m$.

5. Структурная амплитуда и обратная решётка алмаза

Структурная амплитуда кристалла определяется формулой:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{3}$$

где hkl – индексы рефлекса (плоскости) $(xyz)_j$ кристаллографические координаты j-того атома, N – число атомов в ячейке кристалла, f_j – атомная амплитуда рассеяния. Для атомов и ионов со сферической симметрией электронной плотности – это табличная величина. Если рассеивающий центр в алмазе – углеродная гантель, центр которой находится в начале координат, то координаты этих рассеивающих центров определяется базисом F – ячейки Бравэ. Следовательно, условие (3) примет вид:

$$F(hkl) = f_{c-c} [1 + \exp \pi i(k+l) + \exp \pi i(k+h) + \exp \pi i(h+l)] \quad (4)$$

Так как hkl – числа целые, а $e^{\pi ic} = \begin{cases} 1 & \text{при } c = 2n \\ 0 & \text{при } c = 2n + 1, \end{cases}$ где n – целое число.

Следовательно, индексы узлов обратной решётки, “вес” которых определяется значением $F(hkl)$, отличается от нуля только при условии, когда индексы рефлексов hkl либо все чётные, либо все нечётные, тогда

$$F(hkl) = 4f_{c-c} \quad (5)$$

Это условие, называемое правилом погасания, справедливо для всех кристаллов с ячейкой Бравэ F-типа только в том случае, если рассеивающий центр – отдельный сферически симметричный атом или ион. Для алмаза “гантель” рассеивающего центра вносит дополнительные ограничения. В соответствии с условием (3) найдём:

$$f_{c-c}(hkl) = f_c [(\exp 2\pi i \frac{h+k+l}{8} + \exp -2\pi i (\frac{h+k+l}{8}))] \quad (6)$$

Так как атомы углерода в “гантеле” имеют координаты $\pm(1/8, 1/8, 1/8)$. Следовательно:

$$f_{c-c}(hkl) = 2f_c \cdot \cos \pi \left(\frac{h+k+l}{4} \right) \quad (7)$$

Так как $\cos \pi(n+1/2)=0$ при любых целых n , то $f_i(hkl)$ и, соответственно, $F(hkl)=0$ при $\left(\frac{h+k+l}{4}\right) = n + \frac{1}{2}$ или, при $h+k+l=4n+2$. Узлы обратной решётки $F(hkl)=0$, то есть эти рефлекссы отсутствуют. Все узлы (рефлекссы) не нулевые если h,k,l все нечётные. При чётных hkl $F(hkl) \neq 0$ только в том случае, когда $h+k+l$ делится на 4 без остатка. Расчёт $d(hkl)$ кристаллов алмаза при условии $F(hkl) \neq 0$ выполнен для $a=3,570 \text{ \AA}$ по квадратичной формуле кубических кристаллов (таблица 3).

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

Для медного антикатаода $d_{\min}=0,77 \text{ \AA}$, то есть $(h^2 + k^2 + l^2)_{\max} = 21$. То есть съёмка на $\text{CuK}\alpha$ излучении в случае алмаза $(h^2 + k^2 + l^2)_{\max} = 19$, что соответствует рефлексу (331).

Таблица 3. Значение $d(hkl)$ при использовании $\text{CuK}\alpha$

N	1	2	3	4	5
hkl	111	220	311	400	331
$d, \text{\AA}$	2,061	1,262	1,076	0,793	0,819

Если a^* - период ячейки обратной решетки алмаза, то $(a^*a)=1$. Для алмаза $a^*=0,280 \text{ \AA}^{-1}$. В узлах (вершинах) ячейки обратной решётки расположены $F\{100\}$, то есть 100,010,001 и 000, а также $F\{110\}$ и $F(111)$. Из указанных узлов ненулевые «веса» структурной амплитуды имеют только узлы (000) и (111). Наименьший по размерам

куб с ненулевыми $F\{h00\}$ соответствует узлам 400, 040, 004, 440, 404, 044 и 444 (и 000). Ячейка (куб) с указанными узлами является суперячейкой обратной решётки алмаза (рис.2). Её период равен

$$a_s^* = 4a^* = 4/a \tag{9}$$

Этой суперячейке обратной решётки, кроме вершинных узлов, принадлежат узлы обратной решётки приведенной в таблице 4.

Таблица 4. Индексы узлов суперячейки обратной решетки алмазы (в соответствии с рисунком 3 N-номера узлов, hkl-их индекс).

N	hkl	N	hkl	N	hkl
1	000	5	111	9	113
2	220	6	311	10	313
3	201	7	131	11	133
4	022	8	331	12	333

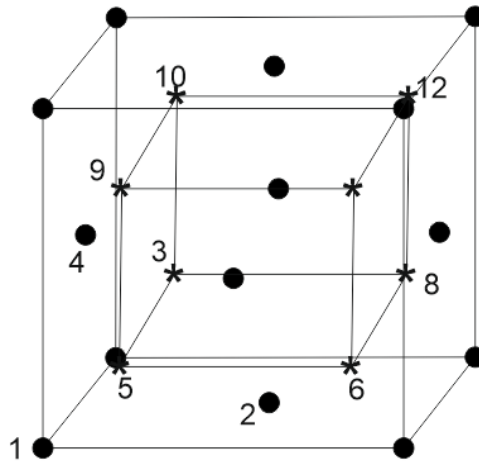


Рисунок 2. Суперячейка обратной решетки алмаза.

Узел 222 имеет нулевой вес. Для алмаза с его ячейкой Бравэ F-типа тип ячейки (суперячейки) обратной решётки также относится к F-типу (а не I-типу). Заметим, что ячейка обратной решетки с периодом a^* может быть только примитивной независимо от ячейки Бравэ решетки кристалла. Утверждение о том, что ячейка обратной решётки для кристаллов с ячейкой Бравэ F-типа является ячейка I-типа требует уточнения. У этих кристаллов в обратной решётке объемно-центрированной ячейки является суперячейка с узлами 000, 200, 020, 002, 111, так как hkl должны иметь одинаковую четность. То есть параметр обратной суперячейки кристаллов с ячейкой F-типа равен

$$a_s^* = 2a^* = 2/a \tag{10}$$

такое же условие выполняется и для кристаллов с ячейкой I-типа, у которых сумма индексов узлов hkl при $F(hkl) \neq 0$ должен быть чётным. То есть суперячейка обратной решетки включает $F(hkl)$: 000, 110, 101, 011. Эти суперячейки обратной решётки соответствуют F-типу [4].

6. Структурные координационные полиэдры нанокристаллов алмаза.

При построении координационных полиэдров в качестве центрального атома взят расположенный в начале координат. Затем берётся атом с координатами $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, на которые действуют операции точечной группы $\bar{4}3m$, то есть матрица 3*3 этой группы умножается слева на матрицу столбец координат. Затем увеличивается значение радиуса-вектора до следующего атома. В этом случае это радиус-вектор атома 1/2, 1/2, 0.

Таблица 5. Геометрические параметры координационных сфер алмаза. R^2 – квадрат радиуса координационной сферы в единицах a^2 и d^2 , n – координационное число, M – число атомов в частице $M_j = \sum n_j$.

N	R^2		N	M	N	R^2		n	M
	a^2	d^2				a^2	d^2		
1	3/16	1	4	4	31	8	128/3	12	732
2	1/2	8/3	12	16	32	131/16	131/3	60	792
3	11/16	11/3	12	28	33	17/2	136/3	48	840
4	1	16/3	6	34	34	139/16	139/3	36	876
5	19/16	19/3	12	46	35	9	48	30	906
6	3/2	8	24	70	36	147/16	49	28	934
7	27/16	9	16	86	37	19/2	154/3	72	1006
8	2	32/3	12	98	38	155/16	155/3	48	1054
9	35/16	35/3	24	122	39	10	160/3	24	1078
10	5/2	40/3	24	146	40	163/16	163/3	12	1090
11	43/16	43/3	12	158	41	21/2	56	48	1138
12	3	16	6	164	42	171/16	57	60	1198
13	51/16	17	24	188	43	11	176/3	24	1222
14	7/2	56/3	48	236	44	179/16	179/3	60	1282
15	59/16	59/3	36	272	45	23/2	181/3	48	1330
16	4	64/3	6	278	46	187/16	187/3	24	1354
17	67/16	67/3	12	290	47	12	64	8	1362
18	9/2	24	36	326	48	195/16	65	48	1410
19	75/16	25	28	348	49	25/2	200/3	84	1494
20	5	80/3	24	372	50	203/16	203/3	48	1542
21	83/16	83/3	36	408	51	13	208/3	24	1566
22	11/2	88/3	24	432	52	211/16	211/3	36	1602
23	91/16	91/3	24	456	53	27/2	72	96	1698
24	6	32	24	480	54	219/16	73	48	1746
25	99/16	33	36	516	55	14	224/3	48	1794
26	13/2	104/3	72	588	56	227/16	227/3	60	1854
27	107/16	107/3	36	624	57	29/2	231/3	24	1878
28	115/16	115/3	24	648	58	235/16	235/3	24	1902
29	15/2	40	48	696	59	243/16	81	52	1954
30	123/16	41	24	720	60	31/2	248/3	96	2050

Эти координаты умножаются на матрицы группы $m3m$. При дальнейшем увеличении радиус-вектора будут учитываться атомы с координатами двух типов:

$$\begin{aligned} 1) (xyz)^{(1)}_{m,n,p} &= (m/2+n/2+p) \\ 2) (xyz)^{(2)}_{qrs} &= q/4+r/4+s/4 \end{aligned} \tag{11}$$

где m,n,p,q,r,s – целые числа.

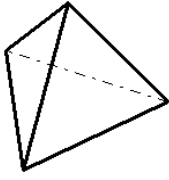
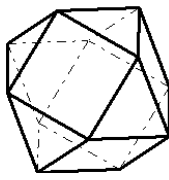
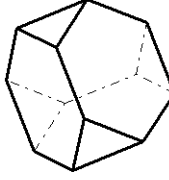
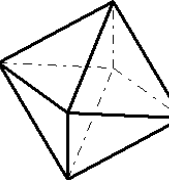
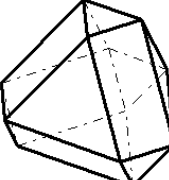
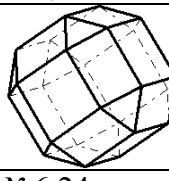
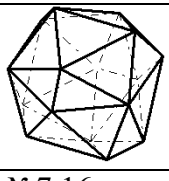
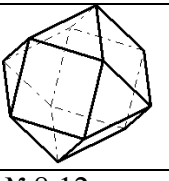
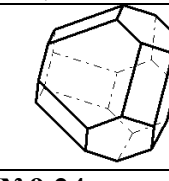
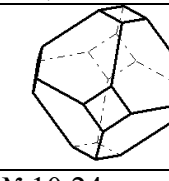
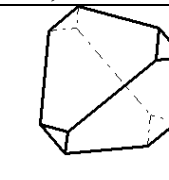
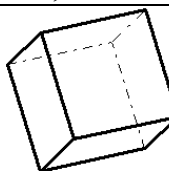
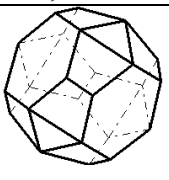
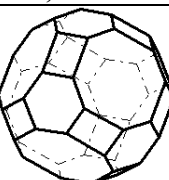
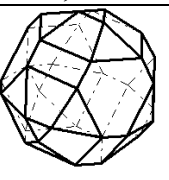
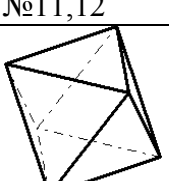
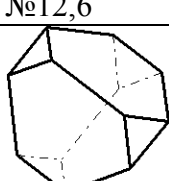
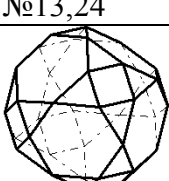
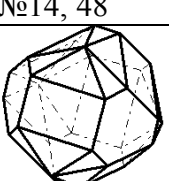
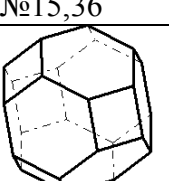
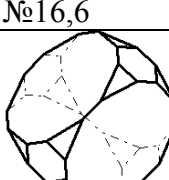
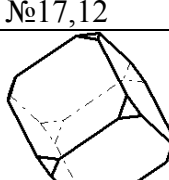
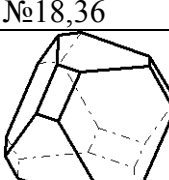
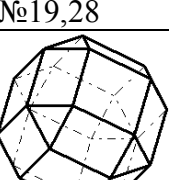
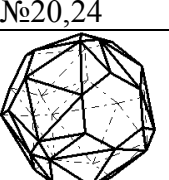
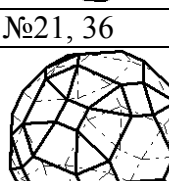
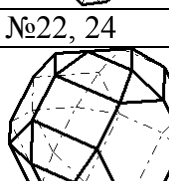
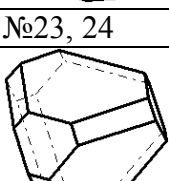
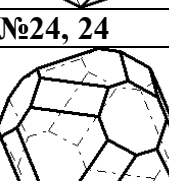
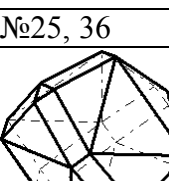
				
№1,4	№2,12	№3,12	№4,6	№5,12
				
№6,24	№7,16	№8,12	№9,24	№10,24
				
№11,12	№12,6	№13,24	№14,48	№15,36
				
№16,6	№17,12	№18,36	№19,28	№20,24
				
№21,36	№22,24	№23,24	№24,24	№25,36
				
№26,72	№27,36	№28,24	№29,48	№30,24

Рисунок 3 - Координационные полиэдры алмаза с указанием номера N и координационного числа (в скобках). Номер N соответствует значениям N таблице 3. Масштаб полиэдра не учтен.

При выборе атома 1-го типа на матрицы столбцы координат операции группы $m3m$ на атомы второго типа действуют элементы группы $43m$. Это учитывается когда для радиусов векторов атомов первой и второй групп выполняется условие $r_1=r_2$. Это значит, что на координационные сферы, то есть на внешних структурных полиэдрах находятся атомы обоих типов. Характеристики координационных полиэдров приведены в таблице 5. В таблице указаны значения квадратов радиусов координационных сфер, описанных вокруг координационных полиэдров, в единицах параметра a и в единицах наименьшего расстояния С-С равен d . Для исключения иррациональности радиусы сфер рассчитаны в единицах a^2 и d^2 . Значения $a=3,5668 \text{ \AA}$ и $d=1,5445 \text{ \AA}$, взятые из работы [3]. Отношение величин $3a^2/d^2=1,5999$, что соответствует расчётным значениям, приведённым в таблице 5. Схемы структурных полиэдров с номерами от 1 до 30 приведены на рисунке 4.

Расчет формы координационных полиэдров можно выполнять для любого размера наночастиц в том числе и для размерной границы между нано - и макросостояниями (L_0). Эта граница определяется по формуле [5] ;

$$L_0 = \frac{\sqrt{1,5h}}{\sqrt{km}} \theta_D^{-1/2} = 230\theta_D^{-1/2} [\text{нм}],$$

где h, k -постоянные Планка и Больцмана соответственно, m -масса электрона, θ_D - дебаевская температура [5].

У алмаза $\theta_D=1860\text{K}$ [6], следовательно $L_0=5,3 \text{ нм}$. Если размер частицы $d < L_0$, то частица относится к нанокристаллу и параметры ее физических свойств начинают зависеть от ее размера. Если $d > L_0$, то размер частицы не влияет на численные значения параметра свойств, то есть объект соответствует макрофазе.

Граница L_0 не является резкой, но чем сильнее указанные неравенства, тем ярче проявляются соответствующие свойства. У алмаза размерная граница, при указанном L_0 , соответствует наночастице с числом координационных сфер 210:215.

На рис. 4 приведены координационные полиэдры для координационных сфер с номерами 212 и 213.

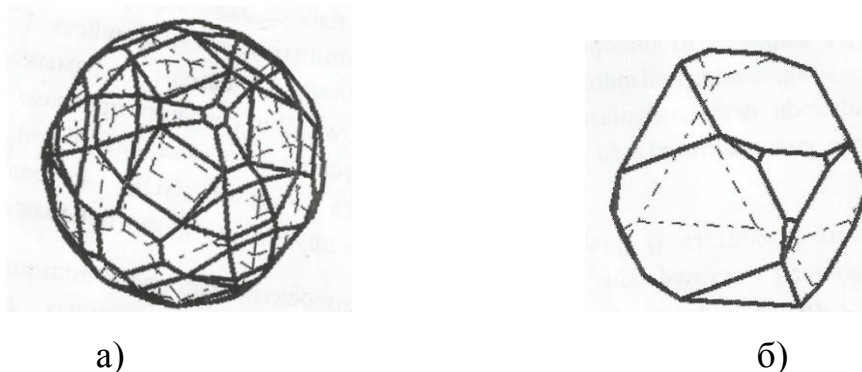


Рисунок 4 - Координационные полиэдры для частиц алмаза с размерами $d \approx 53$. Координационные сферы соответствуют номерам: а-212, б-213.

Размер частиц, приведенных на рисунке $d \approx 5,3 \text{ \AA}$. Координационные числа (K) и число атомов углерода в частице (N) равны: для полиэдра а-K=144, N=13671, для полиэдра б-K=36, N=13707. Следовательно, в наночастице алмаза число атомов углерода не превышает 14000. Координационные числа даже соседних сфер могут существенно различаться. На повышение модифицирующей активности наночастиц могут повлиять поверхностные дефекты, когда обнажены атомы нескольких координационных сфер (рис.5). Для этих целей можно использовать, например механическую активацию [7]. Выполненные исследования показывают, что взаимоконфигурация атомов в наночастице должна соответствовать структуре определяемой соответствующей кристаллохимической моделью, т.е. в таких частицах промежуточный слой между центральным ядром и поверхностью отсутствует.

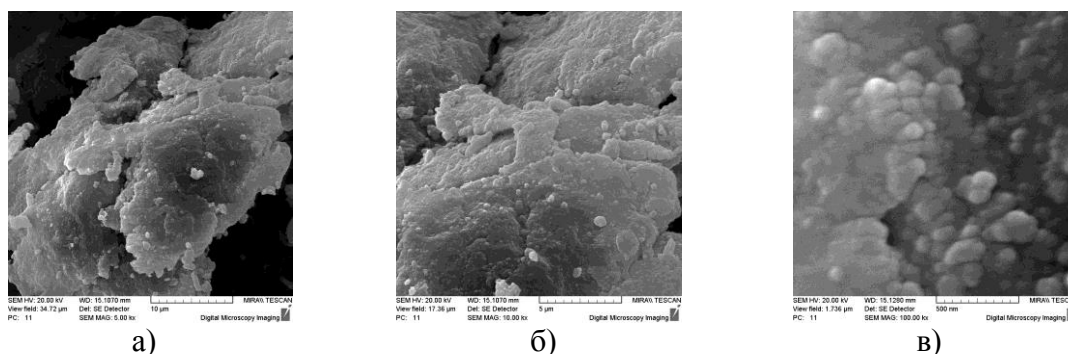


Рисунок 5 - Морфология нанокпозиционных частиц углерода и полиэтилена, подвергнутых совместной механоактивации.

Рассмотренный метод построения структуры наночастиц может быть использован при исследовании наносвойств и других не только моноэлементных веществ.

Заключение

В результате исследований структурных особенностей кристаллов алмаза установлено:

1. Если в качестве структурной единицы алмаза использовать двухатомную «гантель», включающую атом вершины тетраэдра и его заполнение, то точечная группа имеет значения Fm3m.

2. Обратная решетка алмаза, как и других кристаллов с ячейкой Бравэ непримитивного типа (I,F, (AB)C) должна характеризоваться не ячейкой Бравэ с размерами a_j^* ($j = 1, 2, 3$) удовлетворяющими условию

$$(\vec{a}_j^* \vec{a}_i) = \delta_{ij}$$

\vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$) - базисные вектора прямой решетки, а суперячейкой с параметрами в целое число раз превышающими a_j^*

3. Для алмаза обратная решетка характеризуется суперячейкой с параметрами

$$a_s^* = 4a^* = \frac{4}{a}$$

4. Описана суперячейка обратной решетки алмаза, в вершинах которой расположены узлы с четными индексами, а узлы с нечетными индексами расположены в вершинах внутреннего куба с периодом

$$(a^*) = \frac{2}{a}$$

5. Внешний куб относится к F-типу ячеек Бравэ. Внутренний к P-типу.

6. Все узлы обратной решетки располагаются в тетраэдрах. Индексы узлов центральных и вершинных атомов имеют различную четность.

7. Если в качестве структурной единицы обратного пространства взять тетраэдрическую группу, то суперячейка обратной решетки имеет вид ячейки F-типа как и ячейка кристалла.

8. Разработана модель расчета полиэдрических моделей наночастиц алмаза, описываемых соответствующими координационными сферами, позволяющая определить координационные числа и количество атомов в частице любого размера.

9. Рассчитаны структурные полиэдры частиц алмаза с размерами, равными размерной границе между нано- и макросостоянием алмаза. Разработанные методики могут быть использованы для исследования любых кристаллов и представляют интерес для специалистов в области кристаллофизики и нанотехнологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексенский, А. Е. Структура алмазного нанокластера / А. Е. Алексенский, М. В. Байдакова, А. Я. Вуль, В. И. Сиклицкий // Физика твердого тела: ежемесячный научный журнал. – СПб: Наука, 1999. - Т.41.- Вып. 4. - С.740 - 743.

2. Овчинников, Е. В. Структурно-морфологические трансформации алмазоподобных покрытий, подвергнутых энергетическому воздействию / Е. В. Овчинников, Н. М. Чекан, В. А. Струк, Е. И. Эйсымонт, Н. В. Малай // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования: ежемесячный научный журнал. – М.: Наука, 2014. – № 9. – С. 58-65.

3. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брэгг, Б. Кларингбулл. - М.: Мир, 1967 - 391 с.

4. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. - М.: Наука, 1979 - 383с. - ISBN 978-5-458-33704-5.

5. Лиопо, В. А. Механизмы формирования структуры наноконпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо, С. В. Авдейчик, Л. В. Михайлова, Е. И. Эйсмонт, Е. В. Овчинников // Прогрессивные машиностроительные технологии: коллективная монография - М.: Спектр, 2012 – Том II – С. 159 – 248.

6. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. - М.: Мир, 1979 - 458 с.

7. Лиопо, В. А. Композиционные силикатсодержащие полимерные материалы / В. А. Лиопо, В. А. Струк Т.Ф. Григорьева, А. П. Возняковский, Е. В. Овчинников, Е. И. Эйсымонт, Д. А. Прушак // Прогрессивные машиностроительные технологии. Оборудование и инструменты: коллективная монография - М.: Спектр, 2015. – Том V. – С. 33 - 144.

Поступила в редколлегию 06.02.2017г.